



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08334905 A**(43) Date of publication of application: **17 . 12 . 96**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/42
H01L 21/027**(21) Application number: **07166835**(22) Date of filing: **08 . 06 . 95**(71) Applicant: **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**(72) Inventor:
**WAKIYA KAZUMASA
KOBAYASHI MASAICHI
TANABE MASAHITO
NAKAYAMA TOSHIMASA****(54) REMOVING SOLUTION COMPOSITION FOR RESIST****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a removing soln. compsn. having a low viscosity, excellent in degenerated film removing property and enhancing corrosion preventing effect by incorporating N,N-diethylhydroxylamine, hydroxylamine, a water-soluble org. solvent, an anticorrosive and water in a specified ratio.

CONSTITUTION: This removing soln. compsn. contains 2-30wt.% N,N-diethyl- hydroxylamine, 2-40wt.%

hydroxylamine, 10-80wt.% water-soluble org. solvent, 1-20wt.% anitcorrosive and 2-30wt.% water. The N,N-diethylhydroxylamine is a compd. represented by $N(C_2H_5)_2OH$, the hydroxylamine is a compd. represented by NH_2OH and the water-soluble org. solvent is an org. solvent miscible with water, e.g. dimethylsulfoxide because the compds. exist as an aq. soln. The anti-corrosive is preferably selected from among arom. hydroxy compds. such as phenol and pyrocatechol, acetylene alcohol, a carboxyl group- contg. org. compd., its anhydride, etc.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 3 4 9 0 5

(43) 公開日 平成 8 年 (1 9 9 6) 1 2 月 1 7 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/42			G03F 7/42	
H01L 21/027			H01L 21/30	572 B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 6 6 8 3 5
(22) 出願日 平成 7 年 (1 9 9 5) 6 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 2 2 0 2 3 9
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
(72) 発明者 脇屋 和正
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社内
(72) 発明者 小林 政一
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社内
(72) 発明者 田辺 将人
神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 洋子 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】レジスト用剥離液組成物

(57) 【要約】

【目的】 より過酷な条件のドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理により形成された変質膜の剥離性に優れ、A l、C u、T i または W 等の金属膜の形成された基板の腐食防止効果に優れるとともに、従来のレジスト用剥離液と同等の低粘度性を有し、さらに、剥離処理時の水分の蒸発を抑えた剥離寿命の長いレジスト用剥離液組成物を提供する。

【構成】 (a) N、N-ジエチルヒドロキシルアミン 2 ~ 3 0 重量%、(b) ヒドロキシルアミン 2 ~ 4 0 重量%、(c) 水溶性有機溶媒 1 0 ~ 8 0 重量%、(d) 防食剤 1 ~ 2 0 重量%、および (e) 水 2 ~ 3 0 重量% からなる、レジスト用剥離液組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) N, N-ジエチルヒドロキシルアミン 2~30 重量%、(b) ヒドロキシルアミン 2~40 重量%、(c) 水溶性有機溶媒 10~80 重量%、(d) 防食剤 1~20 重量%、および (e) 水 2~30 重量% からなる、レジスト用剥離液組成物。

【請求項 2】 (c) 水溶性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項 3】 (d) 防食剤が、芳香族ヒドロキシ化合物、カルボキシル基含有有機化合物およびその無水物、アセチレンアルコール、並びにトリアゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 または 2 記載のレジスト用剥離液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はレジスト用剥離液組成物に係り、さらに詳しくは、IC や LSI 等の半導体素子あるいは液晶パネル素子の製造に好適に使用される、剥離性、防食性に優れるとともに、低粘度で剥離寿命の長いレジスト用剥離液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】IC や LSI 等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム合金等の導電性金属膜や SiO₂ 膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを露光、現像処理をしてレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のレジスト層を剥離液で除去して製造される。

【0003】このレジスト層を除去する剥離液として、従来、アルキルベンゼンスルホン酸を必須成分とした有機スルホン酸系剥離液やモノエタノールアミン等の有機アミンを必須成分とした有機アミン系剥離液が使用されてきた。前者の有機スルホン酸系剥離液は、毒性の高いフェノール化合物やクロロベンゼン等の有機溶剤が併用されることから作業性が悪く、また環境問題が発生する上に、基板の導電性金属膜等が腐食されやすいという欠点を有している。これに対して、後者の有機アミン系剥離液は有機スルホン酸系剥離液に比べて毒性が低く、廃液処理に煩雑な処理が必要でなく、またドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理で形成される変質膜の剥離性が良好な上に、Al や Cu 等を含む基板の腐食防止効果に優れることから今日広く使用されている。

【0004】しかしながら、今日の半導体デバイスや液晶デバイスの製造工程において採られるドライエッチ

ング、アッシング、イオン注入等の処理条件が厳しくなり、処理後のレジスト膜等は有機膜から無機質の性質を有する膜に変質するようになった。そのため有機アミン系剥離液で処理しても、変質膜を十分に剥離できない上に、有機アミン系剥離液処理は、処理温度が 60~130℃ と比較的高温のため、剥離液中の可燃性有機化合物が揮発し、それに引火するという危険性がある。そのため前記剥離処理は引火防止設備の中で行われるのが一般的であり、そのための設備に多額の費用を要するばかりでなく、処理時間が長く高スループット（単位時間あたりのウェーハ処理枚数）の要求される半導体素子や液晶パネル素子の剥離液としては満足のものではなくなってきている。したがって、より過酷な条件のドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理により形成された変質膜の剥離性のより優れたレジスト用剥離液の出現が望まれていた。また、引火防止という点から、剥離処理温度が低く、短時間で剥離可能なレジスト用剥離液が望まれていた。

【0005】このような状況下において、モノエタノールアミン等の有機アミン、水および水溶性有機溶媒からなるレジスト用剥離液が、特開昭 57-165834 号公報、特開昭 64-81949 号公報、特開昭 64-81950 号公報、特開昭 64-88548 号公報等において提案されている。これらの剥離液は水を含有するため、上記変質膜の剥離性が幾分向上し、低温での剥離も可能となっているが、十分な程度までには至ってはず、さらに、水を含むことにより Al や Cu を含む基板に対する腐食が大きくなってしまいうという問題がある。

【0006】一方、有機アミンの中でも、ヒドロキシルアミン類を用いたレジスト用剥離液が、特開平 4-289866 号公報、特開平 6-266119 号公報に提案されている。このようなヒドロキシルアミン類を用いたレジスト用剥離液は、上記モノエタノールアミン等の従来の有機アミンを用いた剥離液に比べ、剥離能力に優れ、好ましいものである。

【0007】上記特開平 4-289866 号公報に記載の剥離液は、ヒドロキシルアミンとアルカノールアミンを必須成分とするものであるが、実際には、ヒドロキシルアミンは水溶液でないと入手不可能なため、ヒドロキシルアミン、アルカノールアミンおよび水の 3 成分系のもとなる。しかしながら、上述したように水を含むと Al や Cu を含む基板に対する腐食が大きくなってしまいうことから、金属基板に対する腐食抑制のために、カテコール等のキレート剤（防食剤）をさらに含有させなければ実用的には用いることができない。

【0008】このようなキレート剤をさらに含有させた剥離液が上記特開平 6-266119 号公報に記載されている。しかしながら、該公報に記載されているヒドロキシルアミン類、アルカノールアミン、水、キレート剤からなるレジスト用剥離液は、従来より使用されている

剥離液に比べて粘度が高くなるという不具合がある。剥離処理は通常、剥離液を溜めた剥離槽にレジスト層を有するシリコンウェーハを浸漬することにより行われ、剥離槽中の剥離液はフィルター付きパイプを通して循環使用される。そのため剥離液の粘度が高くなると剥離液の循環が滞ってしまい、スループットを下げるという問題がある。また、従来のモノエタノールアミン等の有機アミン系剥離液の粘度よりも高い粘度を有する剥離液に対応した剥離槽を新たに設けるには、高額な費用がかかるという問題がある。さらに、ヒドロキシルアミン類、アルカノールアミン、水、キレート剤からなるレジスト用剥離液は、剥離処理の際の加熱時に水の蒸発により水分が減少し、剥離能力の低下を招くため、剥離寿命が短いという問題がある。

【0009】したがって、優れた剥離性を有するとともに、従来の剥離液と同等の粘度を有し、さらに剥離寿命の長い有機アミン系レジスト用剥離液の開発が望まれているというのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、より過酷な条件のドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理により形成された変質膜の剥離性に優れ、Al、Cu、TiまたはW等の金属膜の形成された基板の腐食防止効果に優れるとともに、従来のレジスト用剥離液と同等の低粘度性を有し、剥離寿命の長いレジスト用剥離液組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、N、N-ジエチルヒドロキシルアミンとヒドロキシルアミンを所定量含有させることによって、優れた剥離性を維持しつつ、粘度を従来のものと変わらずに低く抑えることができ、さらに剥離処理時の水分の蒸発を抑えて剥離寿命を長くすることができることを見出し、これに基づいて本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明によれば、(a) N、N-ジエチルヒドロキシルアミン 2～30 重量%、(b) ヒドロキシルアミン 2～40 重量%、(c) 水溶性有機溶媒 10～80 重量%、(d) 防食剤 1～20 重量%、および(e) 水 2～30 重量%からなるレジスト用剥離液組成物が提供される。

【0013】以下に、本発明のレジスト用剥離液組成物について詳述する。

【0014】(a) 成分としてのN、N-ジエチルヒドロキシルアミンは、N(C₂H₅)₂OHで表される化合物で、本発明組成物全量中に2～30 重量%の割合で配合されるが、より好ましくは5～20 重量%である。2 重量%未満では剥離能力が低下し、一方、30 重量%を超えた場合、配合量の割には剥離効果が得られずコス

ト高となるので好ましくない。

【0015】(b) 成分としてのヒドロキシルアミンは、NH₂OHで表される化合物で、本発明組成物全量中に2～40 重量%の割合で配合されるが、好ましくは5～30 重量%である。2 重量%未満では剥離能力が低下し、一方、40 重量%を超えた場合、配合量の割には効果が得られずコスト高となるので好ましくない。

【0016】本願発明においては、(a) 成分と(b) 成分とを上記配合量にて混合することにより、剥離処理時の水分の蒸発が少ないため剥離能力の低下がなく、剥離寿命を長くすることができる。その理由については詳細は不明であるが、おそらく(a) 成分と(b) 成分とが共沸混合物を形成し、これが両成分の配合比を維持するためではないかと考えられる。

【0017】(c) 成分の水溶性有機溶媒としては、上記(a)、(b) 成分が水溶液として存在するため水と混和性のある有機溶媒であればよく、従来の有機アミン系剥離液に用いられる水溶性有機溶媒を任意に使用することができる。このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがレジストの剥離性に優れるので好ましい。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0018】かかる(c) 成分は、本発明組成物全量中に10～80 重量%の割合で配合されるが、好ましくは

20～70重量%である。10重量%未満ではレジスト膜の剥離性に劣り、剥離液の引火点も低く、剥離液として取扱いにくいものとなる上、コスト高となり、一方、80重量%を超えると剥離能力が低下するので好ましくない。

【0019】(d)成分としての防食剤は、従来の有機アミン系剥離液に用いられている防食剤を任意に使用することができるが、特に、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物およびその無水物、並びにトリアゾール化合物からなる

群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。
【0020】上記芳香族ヒドロキシ化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等を挙げることができ、中でもピロカテコールが好適である。これらの化合物は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】上記アセチレンアルコールとしては、2-ブチン-1, 4-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール等を挙げるができ、中でも2-ブチン-1, 4-ジオールが好適である。これらのアセチレンアルコールは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】上記カルボキシル基含有有機化合物およびその無水物としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を挙げるができる。中でも、蟻酸、フタル酸、安息香酸、無水フタル酸、およびサリチル酸が好ましく、特にフタル酸、無水フタル酸およびサリチル酸がより好ましい。これらの化合物は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】上記トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルト

リアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げるができ、中でもベンゾトリアゾールが好適である。これらの化合物は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】これら防食剤は、用いるレジスト組成物、剥離条件、アッシング、イオン注入、プラズマ処理等によるレジスト変質膜の生成条件、または後工程のリンス処理条件等に応じて1種または2種以上を適宜組み合わせ用いることができるが、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコールがより好適に用いられ、中でもピロカテコール、2-ブチン-1, 4-ジオールが特に好ましい。

【0025】かかる(d)成分は、本発明組成物全量中に1～20重量%の割合で配合されるが、好ましくは2～10重量%である。1重量%未満では防食効果が小さくなり、金属膜を有する基板に対する腐食性が大きくなるので好ましくない。一方、20重量%を超えると剥離能力が低下するので好ましくない。

【0026】(e)成分としての水は、(a)成分および(b)成分に必然的に含まれているものであるが、さらに配合することができる。この(e)成分は、本発明組成物全量中に2～30重量%の割合で配合されるが、好ましくは5～20重量%である。2重量%未満では剥離能力が低下し、一方、30重量%を超えると金属膜を有する基板に対する腐食性が大きくなるので好ましくない。

【0027】本発明は、上記(a)～(e)成分を特定の重量割合で配合したことによりその特徴があり、これにより変質膜の剥離性に優れ、Al、Cu、TiまたはW等の金属膜を有する基板の腐食防止効果に優れるとともに、従来のレジスト用剥離液と同等の低粘度を有し、さらには剥離処理時の加熱による水分の減少を少なくし、剥離寿命の長いレジスト用剥離液組成物を得ることができる。

【0028】本発明のレジスト用剥離液組成物は、ネガ型およびポジ型レジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なレジストに有利に使用できる。このようなレジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が增大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が增大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、および(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これらに

限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0 0 3 0 】 実施例 1 ~ 1 0 、比較例 1 ~ 2

シリコンウェーハ上に第 1 層として約 1 . 0 μ m の Al - Si - Cu 膜を有し、さらにこの第 1 層上に第 2 層としてチタンナイトライド膜を有する基板上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストである THMR - i P 3 3 0 0 (東京応化工業 (株) 製) をスピナーで塗布し、9 0 $^{\circ}$ C にて 9 0 秒間のプリベークを施し、膜厚 2 . 0 μ m のレジスト層を形成した。このレジスト層を NSR - 2 0 0 5 i 1 0 D (ニコン (株) 製) を用いてマスクパターンを介して露光し、2 . 3 8 重量 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液にて現像し、レジストパターンを形成した。次いで 1 2 0 $^{\circ}$ C で 9 0 秒間のポストベークを行った。

【 0 0 3 1 】次に、上記の条件で形成したレジストパターンを有する第 1 層の Al - Si - Cu 膜とこの第 1 層上に第 2 層のチタンナイトライド膜を有するシリコンウェーハをエッチング装置 TSS - 6 0 0 0 (東京応化工業 (株) 製) を用い、塩素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力 5 mmTorr、ステージ温度 2 0 $^{\circ}$ C で 1 6 8 秒間エッチング処理し、次いで、酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力 2 0 mmT

orr、ステージ温度 2 0 $^{\circ}$ C で 3 0 秒間、アフターコーション処理 (塩素原子を除く処理) を行った。次に、アッシング装置 TCA - 2 4 0 0 (東京応化工業 (株) 製) で、酸素ガスを用いて圧力 0 . 3 mmTorr、ステージ温度 6 0 $^{\circ}$ C で 1 5 0 秒間アッシング処理を行った。

【 0 0 3 2 】上記処理済シリコンウェーハを、表 1 に示す組成の剥離液に 7 0 $^{\circ}$ C、1 0 分間浸漬処理し、その後純水でリンス処理した。その際のアッシング残渣の剥離状態 (変質膜の剥離性)、および第 1 層の Al - Si - Cu 膜と第 2 層のチタンナイトライド膜の腐食の状態を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真の観察により評価した。

【 0 0 3 3 】なお、変質膜の剥離性は、以下のように評価した。

【 0 0 3 4 】

A : 良好に剥離されている状態

B : 不完全な剥離状態

また、腐食の状態は、以下のように評価した。

【 0 0 3 5 】

X : 腐食なし

Y : 腐食あり

なお、各剥離液の粘度を B 型回転粘度計を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

表 1

実施例	レジスト用剥離液の組成 (重量%)					変質膜の 剥離性	腐食の 状態	粘度 (cP)
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分			
実施例 1	(10)	(15)	DMSO (50)	カテコール (10)	(15)	A	X	7
実施例 2	(20)	(20)	DMI (34)	カテコール(5) BT(1)	(20)	A	X	5
実施例 3	(5)	(15)	DMSO (55)	カテコール(5) EDA(5)	(15)	A	X	5
実施例 4	(10)	(10)	DEMB (50)	カテコール (5)	(25)	A	X	6
実施例 5	(10)	(30)	DMI (19)	カテコール(5) BT(1) BDA(5)	(30)	A	X	6
実施例 6	(3)	(15)	DMSO (80)	カテコール (7)	(15)	A	X	5
実施例 7	(30)	(10)	DMI (34)	カテコール(5) BT(1)	(20)	A	X	5
実施例 8	(20)	(2)	DMSO (53)	カテコール (10)	(15)	A	X	7
実施例 9	(10)	(5)	DEMB (65)	カテコール (5)	(15)	A	X	8
実施例 10	(10)	(40)	DMSO (10)	カテコール(5) EDA(5)	(30)	A	X	6
比較例 1	(15)	(0.5)	DMI (54.5)	カテコール (10)	(20)	B	X	7
比較例 2	(0.5)	(0.5)	DMSO (70)	カテコール(5) EDA(4)	(20)	B	X	7

注) DMSO: ジメチルスルホキシド
 DMI: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
 DEMB: ジエチレンジグリコールモノブチルエーテル
 BT: ベンゾトリアゾール
 BDA: 2-ブチン-1, 4-ジオール

比較例 3 ~ 5

実施例 1 において、用いた剥離液の組成を表 2 に示すように代えた以外は、実施例 1 と同様にして変質膜の剥離性および腐食性の評価を行った。なお、粘度も同様にし

て測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

【 表 2 】

表 2

比較例	レジスト用剥離液の組成 (重量%)				変質膜の 剥離性	腐食の 状態	粘度 (cP)
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分			
比較例 3	モノエタノール ミン(70)	DMSO (30)	—	—	B	X	9
比較例 4	モノエタノール ミン(65)	カテコール (5)	ヒドロキシ メチル(15)	水 (15)	A	X	25
比較例 5	アミノエタノール ミン(60)	—	ヒドロキシ メチル(20)	水 (20)	A	Y	10

注) DMSO: ジメチルスルホキシド

実施例 1 1

実施例 1 の剥離液を 70℃ で 12 時間放置した後、実施例 1 で用いたものと同じシリコンウェーハに対し、実施

例 1 と同様にエッチング処理、アフターコーロージョン処理、アッシング処理を施し、次いで 70℃、10 分間浸漬処理し、その後純水でリンス処理した。その際のアッ

シング残渣の剥離状態（変質膜の剥離性）をSEM（走査型電子顕微鏡）写真の観察により評価した。その結果、変質膜は完全に剥離されていた。また剥離液の粘度は8 c Pであった。

【0038】比較例 6

実施例1で用いた剥離液をヒドロキシルアミン15重量%、水15重量%、ジメチルスルホキシド60重量%およびカテコール10重量%からなる剥離液に代え、70℃で12時間放置した後、実施例1で用いたものと同じシリコンウェハに対し、実施例1と同様にエッチング 10
処理、アフターコーロージョン処理、アッシング処理を施し、次いで70℃、10分間浸漬処理し、その後純水でリンス処理した。その際のアッシング残渣の剥離状態（変質膜の剥離性）をSEM（走査型電子顕微鏡）写真

の観察により評価した。その結果、変質膜は完全には剥離されていなかった。また剥離液の粘度は8 c Pであった。

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、より過酷な条件のドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理により形成された変質膜の剥離性に優れ、Al、Cu、TiまたはW等の金属膜の形成された基板の腐食防止効果に優れるとともに、従来のレジスト用剥離液と同等の低粘度性を有し、さらに、剥離処理時の水分の蒸発を低下することができ剥離寿命の長いレジスト用剥離液組成物を提供することができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

東京応化工業株式会社内